

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03151047 A**

(43) Date of publication of application: **27.06.91**

(51) Int. Cl.

B01J 27/18
C07C 67/00
C07C 69/06
// B01J 31/04
C07B 61/00

(21) Application number: **01287800**

(22) Date of filing: **07.11.89**

(71) Applicant: **mitsubishi gas chem co inc**

(72) Inventor: **INAMASA KENJI**
YONEOKA MIKIO
TAKAGAWA MINORU

(54) **METHANOL DEHYDROGENATION CATALYST**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the methanol dehydrogenation catalyst for production of methyl formate at a high yield over a long period of time by incorporating a copper-zinc-aluminum oxide, phosphoric acid compd. and lithium into the catalyst so that the catalyst contains plural alkaline compds.

CONSTITUTION: The oxides of copper, zinc and aluminum are first produced. The compds. of ≈ 2 kinds

of alkaline metals, such as carbonate and hydrogencarbonate of sodium and potassium compds. contg. phosphoric acid compds., such as cupric phosphate and zinc phosphate, and lithium compds., such as lithium carbonate and lithium hydroxide, are then produced. The high yield is obtd. over a long period of time if the catalyst consisting of the copper- zinc aluminum oxides and the alkaline metal compds. is used for production of the methyl formate by the dehydrogenation in the vapor phase of methanol.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-151047

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月27日

B 01 J 27/18

C 07 C 67/00

69/06

// B 01 J 31/04

C 07 B 61/00

Z

6750-4G

8018-4H

8018-4H

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 メタノール脱水素触媒

⑯ 特 願 平1-287800

⑰ 出 願 平1(1989)11月7日

⑱ 発 明 者 稲 政 頭 次 新潟県新潟市太夫浜字新割182番番 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

⑲ 発 明 者 米 岡 幹 男 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

⑳ 発 明 者 高 川 實 新潟県新潟市太夫浜字新割182番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

㉑ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1. 発明の名称

メタノール脱水素触媒

2. 特許請求の範囲

銅-亜鉛-アルミニウム酸化物、リン酸化合物およびリチウムを含む2種以上のアルカリ金属の化合物からなるギ酸メチル製造用メタノール脱水素触媒

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は気相下でメタノールの脱水素反応によりギ酸メチルを合成するための触媒に関する。

〔従来の技術〕

従来メタノールを気相下で脱水素してギ酸メチルを合成するための触媒として多くの触媒が知られている。これら触媒の多くは銅を主成分としたものであり、たとえば銅、亜鉛、ジルコニウム及びアルミニウムからなる触媒(特開昭53-71008)、酸化銅、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムからな

る触媒(特開昭54-12315)等がある。また銅をシリカなどの担体に担持して使用することも知られている(React. Kinet. Catal. Lett., Vol. 32, 63-69(1986))。

更に特開昭58-163444号には、酸化銅、酸化亜鉛、酸化アルミニウムの混合物に銅などのリン酸塩とアルカリ金属、アルカリ土類金属の化合物などを添加する方法が記載されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

これらのうち銅をシリカなどの担体に担持した触媒は、ギ酸メチルへの選択率が低いか又は単位体積当りの活性が低いために工業触媒としての実用性に欠ける。また銅、亜鉛、ジルコニウムおよびアルミニウムからなる触媒、酸化銅、酸化亜鉛および酸化アルミニウムからなる触媒などの銅を主成分とする触媒は、ギ酸メチルの収率および選択率を向上させるために触媒中の銅含有量を高くする必要があり、そのため還元活性化処理後触媒の機械的強度が低い欠点がある。

酸化銅、酸化亜鉛、酸化アルミニウムの混合物

に銅などのリン酸塩とアルカリ金属、アルカリ土類金属の化合物などを添加する特開昭58-163444号の方法では、添加物の作用により還元活性化処理の後も高い機械的強度を有し、且つギ酸メチル収率、選択率の高い触媒を製造することができる。しかしながら本発明者らが同公報記載の方法で触媒を調製し検討した結果、同触媒は反応初期においては優れた活性、選択性を示すが、反応を継続した際の活性の低下が大きく、実用上問題があることが判明した。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは上記問題点の解決を目的に銅、亜鉛、アルミニウムの酸化物、リン酸化合物、アルカリ金属化合物からなる触媒について鋭意研究を行った結果、アルカリ金属化合物としてリチウム化合物と他のアルカリ金属化合物とを同時に添加すれば、初期活性及びギ酸メチルの選択性が高く、且つ触媒活性の経時変化が非常に小さい触媒が得られることを見出し本発明に至った。

即ち本発明は、銅-亜鉛-アルミニウム酸化物

、リン酸化合物およびリチウムを含む2種以上のアルカリ金属の化合物からなるギ酸メチル製造用メクノール脱水素触媒である。

本発明においてリチウム化合物を添加することは、触媒活性の経時変化が非常に小さくなり、触媒寿命が向上する効果があり、他のアルカリ金属化合物を添加することは、副成物が減少し、ギ酸メチルの選択率を向上させる効果がある。

本発明の触媒成分の一部である銅、亜鉛、アルミニウムの酸化物の製造方法については、各触媒成分が均質に混合される方法であれば良い。各触媒成分が均質な混合物を得る方法としては、たとえば各触媒成分の水溶性塩の水溶液とアルカリ性水溶液とを混合してそれぞれの沈澱を調製しこれを混合する方法、これらの触媒成分のうちの二つの触媒成分の水溶性塩を共沈澱として調製しこれをもう一つの触媒成分の沈澱と混合する方法、三つの触媒成分の水溶性塩の共沈澱として調製する方法、銅・亜鉛の共沈澱とアルミナゾルを混合する方法などがある。なお各触媒成分の沈澱あるい

は共沈澱は、後の焼成で酸化物に変換し得るものであれば沈澱あるいは共沈澱の段階で酸化物の状態にある必要はない。

沈澱あるいは共沈澱を得るために用いる沈澱剤としては、水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリなどが用いられ、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウムなどが挙げられる。

リン酸化合物と、リチウム化合物を含むアルカリ化合物の添加方法は、均一に混合される方法であれば良く、湿式、乾式どちらでも良い。

このようにして調製された銅、亜鉛、アルミニウムの酸化物、リン酸化合物、アルカリ金属化合物からなる混合物は、焼成、成型、還元され反応に供される。焼成温度は350～650℃とすることが好ましい。

リン酸化合物としては、銅、亜鉛、アルミニウムのリン酸塩、リン酸第一水素塩、リン酸第二水素塩などが用いられ、具体的にはリン酸第二銅、

リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸一水素アルミニウム、リン酸二水素アルミニウムが挙げられる。リチウム化合物としては、例えば水酸化リチウム、炭酸リチウム、リン酸3リチウム、酢酸リチウム、ギ酸リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウムなどがある。他のアルカリ金属化合物としては、ナトリウム、カリウム化合物の炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、塩化物、リン酸塩、硝酸塩、酢酸塩、ギ酸塩などが用いられる。具体的にはナトリウム化合物として、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、リン酸3ナトリウム、硝酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウムなどがあり、カリウム化合物としては、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、水酸化カリウム、塩化カリウム、リン酸3カリウム、硝酸カリウム、酢酸カリウム、ギ酸カリウムなどがある。

本発明で用いる触媒の各有効成分の含量比は、原子比で銅100に対して、亜鉛は1～100、好ましくは2～20であり、アルミニウムは1～100、

好ましくは2~20である。リン酸化合物は、銅100に対するリンの原子比で1~50、好ましくは2~20であり、リチウム化合物中のリチウムの銅100に対する原子比は1~50、好ましくは1~20である。他のアルカリ金属化合物に含まれるアルカリ金属の原子比は、銅100に対して1~50、好ましくは1~20である。

リチウムの銅100に対する原子比が1よりも低い場合には触媒の活性低下が著しく、また他のアルカリ金属の銅100に対する原子比が1よりも低い場合には副生成物である一酸化炭素、二酸化炭素、ジメチルエーテルの生成が多く、ギ酸メチル選択率が低い。リチウムや他のアルカリ金属の銅100に対する原子比が50よりも高くした場合には、主成分である銅、亜鉛等の含量が少なくなり活性が低下するので、メタノール反応率やギ酸メチル収率が低下する。

本発明によって得られた触媒を用いて、気相においてメタノールを脱水素してギ酸メチルを製造する際の反応条件は、反応温度100~400℃、好

ましくは150~350℃、メタノールの空間速度は100~100000hr⁻¹、好ましくは500~30000hr⁻¹であり、反応圧力は50kg/cm²G以下、好ましくは10kg/cm²G以下である。

〔発明の効果〕

本発明による触媒は、メタノールの気相での脱水素によるギ酸メチルの製造に際して、長期間にわたり高い収率が得られることから、工業上好適に使用される。

〔実施例〕

以下実施例によって本発明を更に具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

実施例1

硝酸銅3水塩2100g、硝酸亜鉛6水塩129gをイオン交換水（以下水と略す）18ℓに溶解し40℃に加温した。攪拌しながらこれに炭酸水素アンモニウム1590gを水18ℓに溶解した40℃の水溶液を50秒を要して注加した。40℃において60分、更に80℃に昇温して30分熟成した後、沈澱を濾別、水

洗し1600gの沈澱ケーキを得た。

この銅、亜鉛の共沈澱500gに10wt%アルミナゾル（日産化学製）277g、リン酸第二銅39.3g、炭酸リチウム3.5g、炭酸ナトリウム5.0gを攪潰、混練した後、115℃で12時間乾燥し、更に600℃で1.5時間焼成した後、粉碎し、グラファイトを3wt%添加して、打錠機で3mmφ×3mmHの円柱状に成型した。

このタブレット状触媒を内径13mmφの反応器に充填し、水素気流中220℃で還元した後、反応管制御温度260℃、反応圧力5kg/cm²Gにおいてメタノール蒸気を空間速度3500hr⁻¹一定で90日間導入し触媒の活性変化を調べた。

比較例1

アルカリ金属化合物として炭酸リチウム(7.0g)のみを加えたこと以外は実施例1と同様にして触媒を調製し、活性変化を調べた。

比較例2

アルカリ金属化合物として炭酸ナトリウム(10.1g)のみを加えたこと以外は実施例1と同様にし

て触媒を調製し、活性変化を調べた。

実施例1および比較例1~2の結果を第1表に示す。

実施例2

炭酸ナトリウム1060gを水18ℓに溶解した40℃の水溶液に、強く攪拌しながら硝酸銅3水塩2100g、硝酸亜鉛6水塩129gを水18ℓに溶解し40℃に加温した水溶液を50秒を要して注加した。40℃において60分、さらに80℃に昇温して30分熟成した後沈澱を濾別水洗し1860gの沈澱ケーキを得た。

この沈澱100gに10wt%アルミナゾル（日産化学製）47.7g、リン酸第二銅6.77g、炭酸リチウム0.61g、炭酸ナトリウム.87gを攪潰、混練した後、115℃で12時間乾燥し、更に600℃で1.5時間焼成した後、粉碎し、グラファイトを3wt%添加して、打錠機で3mmφ×3mmHの円柱状に成型した。

このタブレット状触媒を内径13mmφの反応器に充填し、水素気流中220℃で還元した後、反応温度260℃、反応圧力5kg/cm²Gにおいてメタノール蒸気を空間速度3500hr⁻¹一定で導入し触媒の活性

変化を調べた。

比較例 3

アルカリ金属化合物として炭酸リチウム(121g)のみを加えたこと以外は実施例2と同様にして触媒を調製し、活性変化を調べた。

比較例 4

アルカリ金属化合物として炭酸ナトリウム(1.74g)のみを加えたこと以外は実施例2と同様にして触媒を調製し、活性変化を調べた。

比較例 5

アルカリ金属化合物として炭酸カリウム(2.27g)のみを加えたこと以外は実施例2と同様にして触媒を調製し、活性変化を調べた。

実施例2および比較例3～5の結果を第2表に示す。

これらの比較例より、アルカリ金属としてリチウムのみを用いる場合(比較例3)においてはギ酸メチルの選択率が低く、アルカリ金属としてリチウムが含まない場合(比較例4～5)にはメタノール反応率の低下が著しいことが分かる。

第2表

	アルカリ成分 (原子比)	反応温度 (℃)	経過 時間 (日)	メタノール 反応率 (mol%)	ギ酸メチル 選択率 (mol%)	ギ酸メチル 収率 (mol%)
実施例2	$\text{Li}_2\text{CO}_3(3.5)$ $\text{Na}_2\text{CO}_3(3.5)$	260	5 15 30	37.0 36.3 35.8	89.5 90.0 90.3	33.1 32.7 32.3
比較例3	$\text{Li}_2\text{CO}_3(7)$	260	5 10 30	37.2 36.5 36.0	82.0 83.5 84.5	30.5 30.5 30.4
比較例4	$\text{Na}_2\text{CO}_3(7)$	260	5 10 30	34.2 33.3 31.3	90.5 90.8 91.0	31.0 30.2 28.5
比較例5	$\text{K}_2\text{CO}_3(7)$	260	5 10 30	33.9 32.7 30.2	90.9 91.2 91.5	30.8 29.8 27.6

・炭化銅100に対するアルカリ金属の原子比を示す。

第1表

	アルカリ 成分	反応温度 (℃)	経過 時間 (日)	メタノール 反応率 (mol%)	ギ酸メチル 選択率 (mol%)	ギ酸メチル 収率 (mol%)
実施例1	Li_2CO_3 Na_2CO_3	260	10 30 60 90	36.5 35.5 33.8 32.3	88.9 89.7 90.5 90.8	32.4 31.8 30.6 29.3
比較例1	Li_2CO_3	260	10 30 60 90	37.0 35.7 34.2 32.7	79.5 81.2 82.6 83.5	29.4 29.0 28.2 27.3
比較例2	Na_2CO_3	260	10 30 60 75	33.0 31.2 29.0 26.2	91.9 92.1 92.5 93.0	30.3 28.7 26.8 24.4

第3表

	アルカリ成分 (原子比)	反応温度 (℃)	経過 時間 (日)	メタノール 反応率 (mol%)	ギ酸メチル 選択率 (mol%)	ギ酸メチル 収率 (mol%)
実施例3	$\text{LiCl}(2)$ $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7(12\text{H}_2\text{O})(5)$	260	5 10 25	36.5 36.4 35.7	91.0 90.2 90.8	33.2 32.8 32.4
実施例4	$\text{NaCl}(2)$ $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7(5)$	260	5 10 30	36.3 35.6 35.2	90.1 89.5 89.5	32.7 31.9 31.5
実施例5	$\text{Li}_2\text{CO}_3(3.5)$ $\text{K}_2\text{CO}_3(3.5)$	260	5 10 25	36.0 35.5 34.8	90.1 90.3 90.7	32.4 32.1 31.6
実施例6	$\text{NaCl}(2)$ $\text{Li}_2\text{CO}_3(5)$	260	5 10 30	36.5 36.5 35.9	90.2 89.0 89.8	32.9 32.5 32.1
実施例7	$\text{LiCl}(2)$ $\text{Na}_2\text{CO}_3(3.5)$ $\text{K}_2\text{CO}_3(3.5)$	260	5 10 20	35.0 34.8 34.3	91.7 91.0 91.3	32.1 31.7 31.3
実施例8	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}(3.5)$ $\text{NaOH}(3.5)$	260	5 10 25	35.5 35.3 34.5	91.0 91.2 91.5	32.3 32.2 31.6

・炭化銅100に対するアルカリ金属の原子比を示す。

実施例3～7

実施例2で加えた炭酸リチウム、炭酸ナトリウムの代わりに種々のリチウム化合物とナトリウム化合物とを加えた触媒を調製し、実施例2と同様にして活性変化を調べた。

実施例8

炭酸ナトリウム136.7gを水1.8ℓに溶解した40℃の水溶液に、強く攪拌しながら硝酸銅3水塩210g、硝酸亜鉛6水塩12.9g、硝酸アルミニウム9水塩65.2gを水1.8ℓに溶解し40℃に加熱した水溶液を50秒を要して注加した。40℃において60分、80℃に昇温して30分熟成した後沈澱を濾別、水洗し、310gの沈澱ケーキを得た。

この沈澱140gに、リン酸第二銅5.68g、水酸化リチウム1水和物0.58g、水酸化ナトリウム0.55gを撹拌、混練した後、115℃で12時間乾燥し、更に600℃で1.5時間焼成した後、粉碎し、グラファイトを3wt%添加して、打錠機で3mmφ×3mmHの円柱状に成型した。

このタブレット状触媒を内径13mmφの反応器に

充填し、水素気流中220℃で還元した後、反応温度260℃、反応圧力5kg/cm²においてメタノール蒸気を空間速度3500hr⁻¹一定で導入し触媒の活性変化を調べた。

実施例3～8の結果を第3表に示す。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社

代理人 弁理士 小堀貞文

手続補正書 (自発)

平成2年6月6日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第287800号

2. 発明の名称

メタノール脱水素触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名称 (446) 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 西川 裕二

4. 代理人

居所 (〒100) 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱瓦斯化学株式会社内

氏名 (9070) 弁理士 小堀 貞文

(電話番号 03-506-2853)

5. 補正の対象

明細書「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書6頁12行目の「リン酸銅3ナトリウム」を「リン酸3ナトリウム」に訂正する。

(2) 同書7頁13行目の「リチウムや他のに」を「リチウムや他の」に訂正する。

(3) 同書10頁13行目の「炭酸ナトリウム.87g」を「炭酸ナトリウム0.87g」に訂正する。

(4) 同書11頁3行目の「炭酸リチウム(121g)」を「炭酸リチウム(1.21g)」に訂正する。

(5) 同書16頁2行目の「反応圧力5kg/cm²」を「反応圧力5kg/cm²G」に訂正する。

